

公告 昭 37.8.30 出願 昭 35.9.2 特願 昭 35-36749
優先権主張 1959.9.8 (スイス国)

発 明 者	パウ、ミユルレル ルドルフ、タム	スイス国ポットミンゲン、リユツチストラーセ7 スイス国バーゼル、リーベンリンク 16
出 願 人	エフ、ホフマン、ラ、 ロツシュ、ウント、コ ンパニー、アクチエン ゲゼルシャフト	スイス国バーゼル、グレンツアツヘルストラーセ 124-184
代 表 者	イシドール、カルマン クルト、ネツセル、ボ ツシュ	
代理人 弁理士	田 代 久 平 外1名	(全3頁)

カロチノイド製剤の製法

発明の詳細な説明

本発明はカロチノイド製剤及びその製法に係る。

カロチノイド例えばカロチン、リコピン、ベキシン、ゼアキサンチン、クリプトキサンチン、ルテイン、カンタキサンチン、β-アポー-8'-カロチナール及びこの群のヒドロキシル含有或はカルボキシル含有組成物のエステルは、着色物質として工業上特殊の意義を有するに至つた。これ等カロチノイドは黄色乃至赤色の色素であつて、例えば食料用色素として、その植物界或は動物界に存在する色素との近似性或は同一性のために、人工色素の代用品として特に重要なものである。総てのカロチノイドは水に不溶性であり、且比較的高熔融点の物質である。更にカロチノイドは、酸化に対し極めて敏感なる物質である。これ等の性質は、結晶性物質を食料又は飼料の着色に直接使用するには妨げとなる。何となればカロチノイドは、斯かる形に於ては吸収性不良であり、且着色効果が悪いからである。カロチノイドの前記の性質は、液状媒体の着色に際し特に不利に作用する。何となればカロチノイドの水不溶性のために、均質なる着色効果を達成するのは、殆んど不可能であるからである。

カロチノイドを油又は脂肪中に溶解することにより、実際に適するカロチノイド製剤を製造することは既に試みられた。併しながらこれ等溶剤中に於けるカロチノイドの低い溶解性のために、極めて低いカロチノイド濃度が得られるに過ぎない。加熱に於て過飽和溶液を製造することにより、斯かる欠点を或る程度減少することができる。併しながらカロチノイドの加熱は部分的分解を招来し、且一般に色調を左右する化合物の異性化を招来するから、この方法も亦総ての要求には適合しない。殊に実際に適する細度の粒片を製造しようとする場合には、カロチノイドを極めて強く磨砕する必要がある。

然るに本発明によれば、その溶剤が大部分水に不溶性の揮発性カロチノイド溶剤より成れるカロチノイド溶液を膨潤性コロイドの水溶液中に乳濁し、且生成せる乳濁液より揮発性溶剤を既知の方法にて除去することにより、相当する細度にて且物質を保護するように処理しつつ、カロチノイド製剤を製造し得ることが知られた。前記のようにして

得たるカロチノイド製剤及び更に他の新しいカロチノイド溶液より乳濁液を製造し、この乳濁液より更に揮発性溶剤を除去することができる。この得られるカロチノイド製剤の操作への復帰の反復使用により、最終生成物中に於けるカロチノイドを著しく増加せしめることができる。この操作は、得られるカロチノイド含有生成物を連続的に方法に復帰せしめることにより、特に有利に達成せられる。得たる生成物は、そのまま着色の目的に使用せられることができる。併しながら既知の方法にて、例えば噴霧により乾燥小粒片に変ずるのが有利である。

本発明方法に於て、膨潤性コロイドとしては、ゼラチン、アラビア・ゴム、デキストリン又はポリビニルアルコールを使用するのが適当である。併しながら、例えばベクチン、ポリビニルピロリドン、澱粉、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、トラガカント及びアルギン酸塩も亦これに適する。最終生成物の機械的作用に対する抵抗性を高めるために、コロイドに軟化剤例えば糖及び(又は)糖アルコールを添加するのが適当である。軟化剤としては、例えば蔗糖、転化糖、葡萄糖、ソルビット、マニット及びグリセリンが適する。

本発明方法に於て使用せられるカロチノイド溶液の溶剤は、完全に水に不溶性の揮発性カロチノイド溶剤、殊に揮発性が良好であるか又は良好なる水蒸気揮発性を有する溶剤より成るのが適当である。低級ハロゲン炭化水素例えばクロロホルム、メチレンクロリド、四塩化炭素、トリクロルエチレンを使用するのが適当であつて、この場合最初の二者が特に有利である。本発明方法に於て使用せられることができる他の良好なるカロチノイド溶剤は二硫化炭素である。

カロチノイドを溶解するために、揮発性カロチノイド溶剤のみを使用する時は、比較的少量の異物質を含有するカロチノイド製剤が得られる。併しながら、場合により、揮発性カロチノイド溶剤の他に、なお油又は脂肪質を含有するカロチノイド溶液を使用し、これを膨潤性コロイドの水溶液中に乳濁するのが適当であることがある。

生成せる乳濁液より揮発性溶剤を既知の方法にて、例えば蒸溜により、必要に応じ減圧の使用の下に除去する。

本発明方法の重要な利点は、使用カロチノイドを充分に保護しつつ操作を行い得る点に存する。更にこの場合、物質の異性化の危険が回避せられ、これにより使用カロチノイドの元来の色が保持せられる。更に本発明方法は、これにより本方法による生成物のカロチノイド含量を高め得ると言う利点を呈する。

揮発性溶剤を除去せる後得られるカロチノイド製剤は、ゲル化し得ないコロイドを使用する場合、粘性の濃色液体であるが、そうでない場合には、液体はゲル形成の下に凝固する。この製剤中には、カロチノイドは極めて細かく分布しており、且存在するカロチノイドの大部分が約2~3 μ の細度を有し、而も5 μ 以上の粒片が同時に存在していない製剤を容易に得ることができる。得られる製剤は又ゲル形に於ても、任意の割合に於て水にて希釈せられることができ、この場合カロチノイド色素は均等に溶液中に分布せられ、且この状態に於て安定である。例えば本発明方法による生成物より噴霧により乾燥粒片を製造する時は、同様に均等なる分布を達成しつつ、これを水中に溶解することができる。

例 1

ゼラチン1500gを水1.5l中に溶解し、水300c.c.中に蔗糖300gを溶解せる溶液と混和し、50℃にて加熱する。次に機械的乳濁の下に且空気酸素の遮断の下に、酸を含有してない50℃のクロロフォルム800c.c.中にトランス- β -カロチン210gを溶解せる溶液を添加する。生成する乳濁液を、減圧下にて50℃に於て蒸留することによりクロロフォルムより分離する時は、均等微細の固状 β -カロチン一粒片(1~3 μ)懸濁液約3800gが生成する。冷却に際しゾルはゲルに変化し、或は懸濁液は分散液に変化する。これはトランス- β -カロチン約5%を有している。これは僅かに加熱しつつ水にて希釈又は噴霧せられ、乾燥粉末に加工せられることができる。

例 2

アラビア・ゴム1500gを水1.5l中に溶解し、水300c.c.中に転化糖300gを溶解せる溶液と混和する。この溶液を35℃となし、連続的に同時に、メチレンクロリド3.2l中にトランス- β -アポ-8'-カロチナール450gを溶解せる溶液と共に乳濁機中に導入する。次に生成せる乳濁液を連続的に蒸留器中に導き、そこにて減圧下にて50℃に於てメチレンクロリドより分離する。斯くして均等微細のトランス- β -アポ-8'-カロチナール(1~3 μ)約10%を含有している懸濁液或は分散液約4kgが得られる。

例 3

ゼラチン1500gを水1.5l中に溶解し、水900c.c.中にソルビット300gを溶解せる溶液と混和し、50℃に加熱する。この混合物中に、機械的乳濁の下に、50℃の四塩化炭素4l中にトランス- β -アポ-8'-カロチン酸メチルエステル1800gを溶解せる溶液を徐々に添加する。この乳濁操作中、吸引管を通じ断続なく乳濁液を採取し、これを蒸留装置中に導き、斯くして減圧下にて50℃に於て四塩化炭素より分離し、得たる生成物を乳濁器中に復歸せしめる。斯くしてカロチノイドは、細分せる形にて徐々に増加

し、而もこの場合有機相を高度に含有するために、乳濁液が崩壊することはない。生成する懸濁液又は分散液(約5.4kg)は、操作の終りに、トランス- β -アポ-8'-カロチン酸メチルエステル約30%エステルを均等微細なる形(1~3 μ)にて含有する。

例 4

テキストリン1800gを水1.8l中に溶解する。この溶液を40℃にて加熱し、同時に40℃の二硫化炭素2l中にトランス-カンタキサンチン475gを溶解せる溶液と共に連続的に乳濁器中に導入する。生成する乳濁液を連続的に蒸留器中に導き、そこにて50℃に於て且減圧下にて二硫化炭素より分離する。カンタキサンチン約10%を含有する生成乳濁液中に、操作を反復しつつ、第2段階に於て二硫化炭素2l中にカンタキサンチン475gを溶解せる溶液を乳濁する。再び連続的に行われる溶剤の分離後、トランス-カンタキサンチン約20%を含有する懸濁液又は分散液約4.5kgが得られる。

例 5

ポリビニルアルコール1000gを水2l中に溶解し、水300c.c.中にグリセリン300gを溶解せる溶液と混和する。この溶液を50℃となし、同時に50℃のトリクロルエチレン1.8l中にトランス- β -アポ-8'-カロチナール530gを溶解せる溶液と共に、連続的に乳濁器中に導入する。生成する懸濁液を連続的に蒸留器中に導き、そこにて50℃に於て且減圧下にてトリクロルエチレンより分離し、直ちに於て第2乳濁器により、50℃のトリクロルエチレンに於てトランス- β -アポ-8'-カロチナール530gを溶解せる新しい溶液と混和する。第2蒸留器中にて、再びトリクロルエチレンを除去する。全操作は、第3装置中にて同様にして再び行われ、従つて第3段階に於ては全体でトランス- β -アポ-8'-カロチナール1590gが使用せられる。斯くして、トランス- β -アポ-8'-カロチナール約30%を含有する懸濁液又は分散液約5kgが得られる。

例 6

ゼラチン300gを水300c.c.中に溶解し、水1500c.c.中に蔗糖1500gを溶解せる溶液と混和し、50℃にて加熱する。得たる溶液をトランス- β -カロチン210gと共に、例1の記載に相当して処理する時は、冷水中にすらも容易に溶解する生成物が得られる。

なお本発明方法の実施の態様を要約して示せば後記の通りである。

- 1 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドの水溶液として揮発性溶剤の除去後得られるカロチノイド含有生成物を使用する点。
- 2 特許請求の範囲記載の方法に於て、その都度得られるカロチノイド含有生成物の使用の下に、操作を多数回段階的に反復する点。
- 3 特許請求の範囲記載の方法に於て、得られるカロチノイド含有生成物を連続的に操作に復歸せしめる点。
- 4 特許請求の範囲記載の方法に於て、揮発性溶剤の除去後得られるカロチノイド含有生成物を既知の方法にて、例えば噴霧により乾燥小粒片に変ずる点。

- 5 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドの水溶液に軟化剤を添加する点。
- 6 特許請求の範囲記載の方法に於て、水に不溶性の揮発性カロチノイド溶剤として、低級ハロゲン炭化水素例えばクロロフォルム又はメチレンクロリドを使用する点。
- 7 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドとしてゼラチンを使用する点。
- 8 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドとしてアラビア・ゴムを使用する点。
- 9 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドと

してデキストリンを使用する点。

- 10 特許請求の範囲記載の方法に於て、膨潤性コロイドとしてポリビニルアルコールを使用する点。

特 許 請 求 の 範 囲

- 1 その溶剤が大部分水に不溶性の揮発性カロチノイド溶剤より成れるカロチノイド溶液を膨潤性コロイドの水溶液中に乳濁し、且生成せる乳濁液より揮発性溶剤を既知の方法にて除去することを特徴とするカロチノイド製剤の製法。